

P-キシリレンジクロリドおよび関連化合物の合成に関する研究

西 鉄之輔・小野寺準一・安部行太・酒井宏二・油井知之

工学部応用化学科

1. 緒言

近年石油化学工業の急速な発展にともなって、ベンゼン (B), トルエン (T), キシレン (X) の芳香族化合物の生産は増加の一途をたどり、特に T の生産過剰の問題はさけられない情勢になっている。その解決策として T を酸化し、安息香酸を経てフタル酸、テレフタル酸を製造するヘンケル法、石炭酸を製造する CR 法、ヘキサヒドロ安息香酸を経てカプロラクタムを製造するスニア法、クロルメチル化を利用し α -クロルキシレンを経てフタル酸およびテレフタル酸を製造するグロスキンスキー法などの諸法がある。著者らは T より塩化ベンジルを経てクロルメチル化によりキシリレンジクロリド (XDC と略記する。o-, m-, p-XDC 中 PXDC が大部分) を合成した。その関連化合物は芳香核と脂肪族系の活性な二つの官能基を有し、種々の有用化合物が期待されるので、これら関連化合物の合成的研究を行ってきた。以下の報告はこれまでに得た結果である。

2. PXDC の合成

2.1 塩化ベンジル (BC) のクロルメチル化 本反応による PXDC の合成に関する研究報告は少なくない⁽¹⁾。著者らは塩化水素、パラホルムアルデヒドをクロルメチル化剤に用いて主として触媒の面から BC のクロルメチル化について検討を行ってきた。その結果触媒として塩化亜鉛に過塩素酸を併用すれば良好な結果が得られることを見いだしたので塩化亜鉛-過塩素酸を触媒に用い反応条件の検討をガスクロマトグラフィーにより行なった。その結果については別誌⁽²⁾に投稿中であるが、この結果にもとづき実際に合成実験を行なった。

2.2 塩化亜鉛-過塩素酸触媒による PXDC の合成法 著者ら⁽²⁾の方法によって PXDC を、実験室的に、簡単かつ多量に合成する目的で、下記のとおり条件で反応を行なった。

配合量 (mol): BC 1, 塩化亜鉛 0.6, 過塩素酸 1.2, パラホルムアルデヒド 1.2, 反応温度: 35°C。反応時間: BC 滴下後 3 時間。

このような条件のもとで BC の 82% が消費され、得られた PXDC の収率は、消費した BC に対し 47.8% であった。実験操作は次のように行なった。

内容 1ℓ の三ツロフラスコにかきまぜ機をつけ、側管にはそれぞれ二又管を付して、温度計、塩化水素導入口管、冷却器、BC 滴下ロータをつけた。この中に脱水粉碎した塩化亜鉛(純度 91%) 190 g, 過塩素酸 (60%) 201 g, パラホルムアルデヒド(純度 95%) 38 g をとり、たえずかきまぜながら硫酸で乾燥した塩化水素を通じた。温度を上げて 45°C とし塩化亜鉛を過塩素酸に溶解させ、後徐々に冷却して 25°C で塩化水素を飽和させた。

BC 126.6 g を滴下し、同時に温度を上げて30分後に滴下を終了し、温度を 35℃ とした。塩化水素を少しずつ通じながら激しくかきまぜ、3時間反応を行なった。反応終了後反応液に約 250 g の水を加えて冷却し、生成物を吸引口過して結晶部分と油状物とに分けた。結晶部分 (PXDC) は乾燥後アルコール 260 ml で再結晶した。PXDC 収量 68.9 g, 収率 39.2%, mp 97~99℃。

油状生成物はエーテル約 200 ml で抽出し、エーテル層を水洗後無水硫酸ソーダで脱水した後、エーテルを留去した。得られた淡黄色油状生成物を減圧蒸留し、未反応 BC 22.3 g を回収した。残分をさらに減圧蒸留し、bp₃ 110~135℃ の留分 (OXDC, MXDC) が主成分で少量の PXDC, BC を含む) 34.5 g と残分 14.7 g を得た。

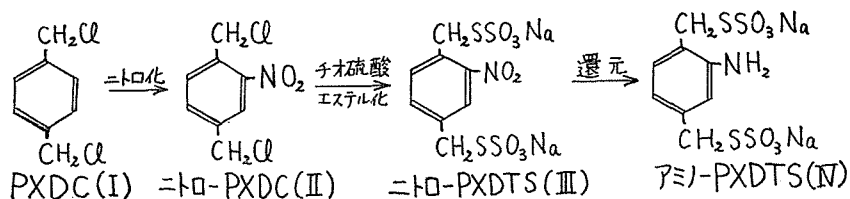
残分を石油エーテル、エーテルの混合溶媒で再結晶し、mp 105~108℃ の無色結晶 2.5 g を得た。ここで得た結晶は既知の 4,4'-ジクロルメチルジフェニルメタンと混融して融点降下を示さなかった。

PXDC の再結晶ロ液を濃縮して水にまき、エーテルで抽出し、脱水後エーテルを留去して 9.0 g の油状物を得た。

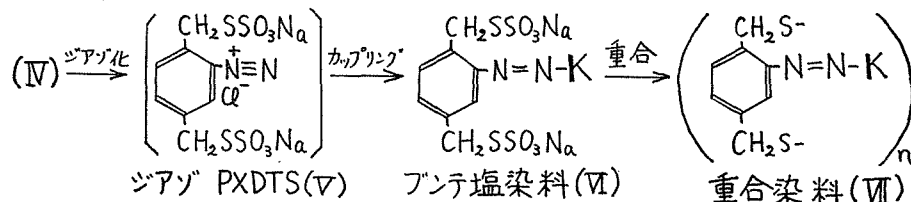
この方法により消費BCに対し約48%の収率で純 PXDC が容易に得られた。

3. アミノ-P-キシリレンジチオ硫酸 (APXDTS) の合成と応用

3.1 実験の概略 PXPC (I) をモノニトロ化してニトロ-PXDC (NPXDC) (II) を合成し、II をチオ硫酸エステル化して NPX ジチオ硫酸 (NPXDTS) (III) を合成した。次に III を低温で、硫酸第一鉄を触媒として鉄粉で還元し、アミノ-PXDTS (APXDTS) (IV) を好収率で合成した。さらに IV をジアゾ成分にして縮重合染料を合成し、その実用性を検討した。その結果期待したような洗タクに堅ロウな数種の直接染料を得た。



○アミノ-PXDTS の応用



K: カップリング成分

3. 2 PXDC のモノニトロ化 NPXDC の合成法およびその利用に関しては詳細な報告がなく⁽³⁾, 著者らは PXDC のモノニトロ化について検討し, 高収率で NPXDC を得た。NPXDC はニトロ基と活性塩素を含んでいるために強い毒性を有し, 取扱いに細心の注意を必要とした。

95%硫酸 134 g, 69%硝酸 48 g の混酸に冷却 (20℃ 以下) しながら PXDC 90 g を少しずつ加えた。40分後に PXDC を加え終ったが, 反応液はしだいに粘ちょうになり, かきまぜが困難になったので温度を 31~40℃ まで上げてかきまぜを容易にし, 同温度で 3.5 時間反応を行なった。反応終了後直ちに多量の氷水中に反応液をまいた。生成した黄色の結晶をロ別し, 水洗後乾燥して 115 g (収率102%) の粗 NPXDC を得た。5 倍量のアルコールで再結晶し, 淡黄色針状結晶 96 g を得た。NPXDC 収率86%, mp 37~38℃ IR (KBr 錠剤法): 1358, 1532 cm⁻¹ (NO₂), バイルスタイン反応陽性。これら定性反応と塩素を交換する反応が予想通り進行することから, ここで得られた生成物は NPXDC であると考えた。

PXDC のモノニトロ化においては硝酸量は理論量の 2%過剰が適当であり, 反応温度は 35~40℃ が適当であった。また硫酸の脱水値は, かきまぜ効果, 温度制御などの操作上, 5~6 が適当であった。

3. 3 NPXDC のチオ硫酸エステル化⁽⁴⁾ NPXDC をアルコールに 60℃ で溶解させ, かきまぜながら結晶チオ硫酸ナトリウムの水溶液を徐々に滴下した。温度は 60~65℃ に保ち激しくかきまぜながら30分間で滴下を終了した。滴下終了後温度を 60~65℃ に保ち 1~1.5 時間激しくかきまぜながら反応を行なった。滴下終了後約30分で NPXDTS の結晶が析出する。反応終了後反応混合物を氷冷し, 析出した結晶をロ別した。得られた結晶をメタノールで洗い, 未反応 NPXDC を除いた後, 水で再結晶した。この結果を表 1 に示した。

表 1 ニトロ-PXDC のチオ硫酸エステル化の条件および結果

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
ニトロ-PXDC [g]	5.5	11	11	11	33	44
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O [g]	13.0	25.4	26.5	26.1	78.8	104.3
Na ₂ S ₂ O ₃ 過剰率 [%]	2.5	2.5	5	5	5	5
反応溶媒種類 (溶媒量 [ml])	EtOH (16.5) H ₂ O (16.0)	EtOH (32.5) H ₂ O (32.5)	EtOH (33) H ₂ O (32)	MeOH (16.3) H ₂ O (16.3)	MeOH (50) H ₂ O (50)	MeOH (65) H ₂ O (65)
反応温度 [℃]	62~65	60~65	60~65	60~65	65~70	60~65
反応時間 [hr]	1	1	1	1.5	1.5	1.5
精製物収量 [g]	8.3	18.0	20.0	19.2	59.2	84.2
精製物収率 [%]	79	80	89	86	87	89

ここで得られた化合物 (NPXDTS と予想される) を水から 2 回再結晶した後, アルコ

ール，エーテルで洗浄し，日光をさけて数日風乾して結晶水を測定した結果2水塩であることがわかった。

無水塩分析値	Na 10.85%
$C_8H_7NS_4O_8Na_2$ としての計算値	Na 10.98%
2水塩分析値	Na 10.03%
	H ₂ O 7.93%
$C_8H_7NS_4O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ としての計算値	Na 10.19%
	H ₂ O 7.89%

IR(KBr錠剤法) : 1532, 1338 (NO₂), 1210, 1041cm⁻¹ (SO₂)

この結果およびこの化合物が硫化ソーダで重合沈殿するというブンテ塩の特性を示すことなどを考え合わせ，この反応により NPXDTS が合成されたと推定した。

3. 4 NPXDTS の還元

3. 4. 1 アミノ PXDTS の合成，分離，精製 NPXDTS の2水塩 2.3 g (0.005 mol)，還元鉄粉 1.05 g (0.0188 mol)，水2.5 ml を混合し，40℃で激しくかきまぜておいて硫酸第一鉄7水塩 0.10 g (0.00036 mol) を加えた。温度を上げて 50℃とし，2.5～3.5 時間激しくかきぜ反応を行なった。反応終了後炭酸水素ナトリウム 0.06 g (0.0007 mol) を加え約10分間かきまぜ，生成した褐色のスラリをロ別した。スラリを 2.5 ml の水で洗浄し，ロ液と洗浄水を混合して一夜放置した。放置後生成する微量の褐色沈殿をロ別してロ液に 50 ml のアルコールを加えた。生成した淡黄色結晶をロ別し，ロ液を 50℃以下で減圧乾固して淡黄色結晶を得た。ここで得た黄色結晶の重量は先にロ別したものと合わせて 1.9 g であった。この黄色結晶をアルコール 400 ml で抽出し，抽出液を減圧乾固し 1.5 g の純粋であると考えられる生成物を得た。抽出残分をさらに 150 ml のアルコールで抽出し，同様にして 0.2 g の結晶を得た。

ここで得られた生成物は潮解性を有する無色の結晶で，キシレンの沸点で五酸化リンを乾燥剤として乾燥した。ナトリウム分析値は APXDTS としての計算値と一致した。

分析値 Na 11.82%

$C_8H_9NS_4O_6Na_2$ としての計算値 Na 11.81%

また同様に五酸化リンを乾燥剤としてアルコールの沸点で乾燥したものの分析値は，APXDTS の1水塩としての分析値に一致した。

分析値 Na 11.31%

$C_8H_9NS_4O_6Na_2 \cdot H_2O$ としての計算値 Na 11.29%

IR (KBr 錠剤法) : 1200, 1034 cm⁻¹ (SO₂),

この結果および硫化ソーダで重合するブンテ塩の特性を有し，ジアゾ化，カップリングしてアゾ染料を生成することなどと考え合わせ，ここに得られた還元生成物は APXDTS であると推定した。

3. 4. 2 重合染料生成量による還元条件の判定 還元生成物の APXDTS は水に溶けやすく，水に比較的溶けにくい少量の未反応原料との分離が困難で収量を測定することができなかった。還元条件を検討するためには APXDTS の収量を知る必要があり，大体の生成量を知るために次のような方法を試みた。すなわち還元反応液の一定量を取り，還

元アミノ化が完全に進行したと仮定した場合、その中に含まれているはずのアミノ化合物と等 mol 量の亜硝酸ソーダ水溶液を加え、さらに 3N 塩酸を加えてコンゴレッド酸性とし、ジアゾ化を行なった。このジアゾ化液を計算量の 50% 過剰の β -ナフトールの水酸化ナトリウム水溶液に加え、カップリングを行なった。このアゾ染料水溶液に硫化ソーダ水溶液を数滴加え重合染料Ⅶを沈殿させた。これをろ過するとろ液は淡黄色で、赤色の染料Ⅵはすべて重合沈殿したことが確認された。ろ過した染料を水で洗浄後、乾燥、秤量した。これを純粋な Ⅶ であると仮定して、使用した NPXDTS に対する APXDTS の収率を求め、表 2 に示した。

表 2 ニトロ-PXDTS の還元反応条件および結果

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
反 応 時 間 [hr]	1.5	2.5	3.5	3.5	4.5	5.5	5.5
反 応 温 度 [°C]	52±1	52±1	52±1	45~6	52±1	55±1	60±1
重合染料収率[%]	77	93	93	89	91	93	81

ただし 原料ニトロ-PXDTS 4.55 g (0.01 mol)

硫酸第一鉄・7 水塩 0.10 g

還元鉄粉 2.05 g

この方法では得られた重合染料中に NPXDTS の重合物も含まれるので、還元が充分行なわれない場合には誤差が大きくなる。しかし生成している APXDTS の量が多ければそれだけ APXDTS と β -ナフトールのカップリングによりブンテ塩染料Ⅶの生成量が大きくなり、したがって取り出せる重合物の量も多くなるので、この方法は還元の進行状態を検討するには有効であると考えられる。

表 2 の結果より反応温度が 52±1 °C では生成物は安定で、反応時間は 2.5 時間で充分であると考えられる。

3. 4. 3 比色分析による還元条件の検討 前節に示した方法は還元の進行状態を比較することはできるが APXDTS の生成量を知ることはできない。この目的を達成するために前節同様 APXDTS を取り出さずに反応液をジアゾ化し、カップリング成分とカップリングさせてブンテ塩染料Ⅶとし、Ⅶを比色定量する方法について検討した。カップリング成分としては自己カップリングをせず、しかも APXDTS とほぼ定量的にカップリングするベンゾイル J 酸を用いた。APXDTS とベンゾイル J 酸より合成した染料の吸収スペクトルを図 1 に示した。得られた染料のナトリウム分析値は計算値とほぼ一致した。

NPXDTS、ベンゾイル J 酸はこの染料の吸収極大 490m μ に吸収を示さないなのでこの波長を用いて検量線を作成した。図 2 に示したように検量線はそれぞれの PH 値において直線となり定量可能であると考えられる。

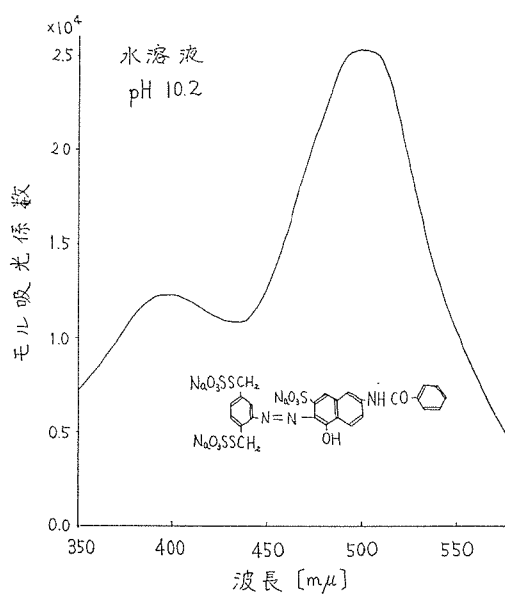


図1 アミノ-PXDTSにベンゾイルJ酸とのカップリングにより生成した染料の吸収スペクトル

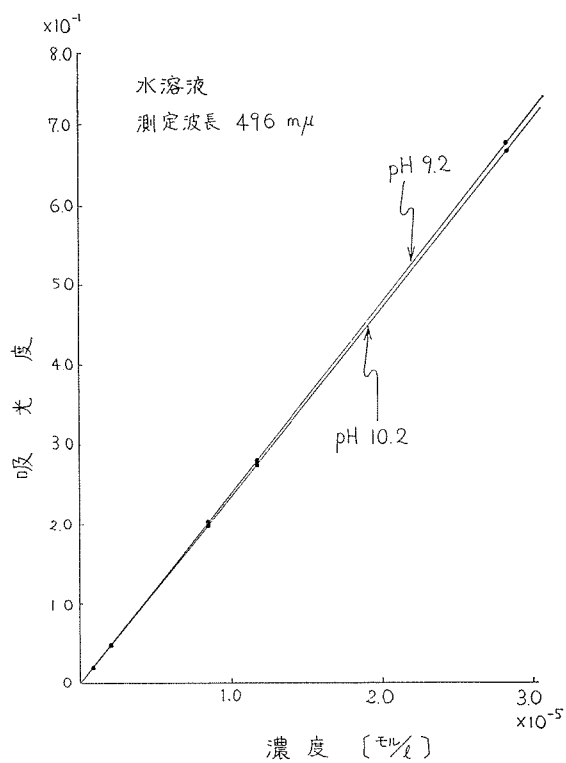


図2 検量線

比色定量操作は次のように行なった。NPXDC, 0.0055 mol を用いて還元を行ない、鉄、鉄化合物を完全に除去した反応液および鉄、鉄化合物の洗浄液を合わせて水で希釈し 10 ml とした。このうち 1.5 ml を精秤し、冷却して 0.162 mol/l の亜硝酸ソーダを反応に用いた NPXDTS と等モル量加えた。これにモル比 2.5 倍量の 3 N 塩酸を滴下し、5 分後に滴下を終了した。さらに冷却しながら 30 分間かきまぜ、ジアゾ化を完了させた。モル比 1.5 倍量のベンゾイル J 酸ナトリウムの 10 ml 水溶液に炭酸水素ナトリウム 0.50 g を加え氷で冷却しておく。これにジアゾ化液を滴下し、5 分後に滴下を終了し、さらに氷冷下かきまぜてカップリングを行ない、4 時間後温度を上げて 50℃ とし、数分間反応させてカップリングを完了した。ここで得た染料水溶液の 100 分の 1 量を取り、これに炭酸ソーダ、炭酸水素ナトリウム各 0.25 g を水に溶かしたものを加え、全体を水で希釈して 250 ml とした。ここで得た染料溶液の PH はほぼ 10.2 で、これを用いて比色定量を行なった。

前節(3. 4. 2)の結果から反応時間を 4 時間に一定しておき、反応温度が APXDTS の収率におよぼす影響について検討し、その結果を表 3 に示した。

表 3 ニトロ-PXDTS の還元結果におよぼす温度の影響

	反応温度[°C]	染料生成量測定値 [%]		生成量値[%]
No. 1	70± 1	52.3	52.3	52.3
No. 2	60± 1	60.4	60.2	60.3
No. 3	50± 1	77.0	75.5	76.3
No. 4	40± 1	78.9	76.2	77.6
No. 5	30± 1	90.0	88.2	89.1
No. 6	20± 1	17.1	17.1	17.1

ただし 原料ニトロ-PXDTS 2.5 g (0.0055 mol)

硫酸第一鉄・7 水塩 0.10 g

還元鉄粉 1.05 g

反応時間 4 時間

表 3 に示した結果から NPXDC の還元温度は 30℃ が適当と考えられる。反応温度が 30℃ 以上では温度の上昇にともなって APXDTS の収量が減少する傾向がみられるが、これは APXDTS あるいは NPXDTS が不安定で、副反応を起こすためと考えられる。

3. 4. 4 APXDTS(Ⅳ)の応用⁽⁶⁾ Ⅳをジアゾ成分とし、水に難溶で直接性を有する化合物をカップリング成分とすれば、得られる染料はⅣが水に非常に溶けやすいために水溶性を有し、直接性を有すると考えられる。染色後硫化ソーダなどを用いて重合を行なえば、布に染着した染料は重合して高分子となり、直接性を有し、しかも洗たくに堅ロウになると考えられる。著者らはカップリング成分として β -ナフトール(染料Ⅵ 1), ナフトール AS(染料Ⅵ 2), ナフトール ASG (染料Ⅵ 3), カルボニル J 酸(染料Ⅵ 4), ベンゾイル J 酸(染料Ⅵ 5)を選び、それぞれⅣとカップリングさせて 5 種の染料を合成した。そ

れぞれ染色後硫化ソーダで重合処理を行なったものと未処理のものについて、その洗タク堅ロウ度を JIS-L1045(1959) により比較した。その結果を表4に示した。

表4 合成した染料の洗タク堅ロウ度

	染料 No.	変退色 [級]	汚染度 [級]
重合しない時	Ⅵ 1	1	5
	" 2	1	4
	" 3	2	4
	" 4	1 ~ 2	4
	" 5	1 ~ 2	4
重合した時	Ⅶ 1	4 ~ 5	5
	" 2	5	5
	" 3	4 ~ 5	5
	" 4	4 ~ 5	5
	" 5	5	5

表4に示したように重合させた時洗タク堅ロウ度は非常に良い結果を与え、添付布の汚染性もないことがわかった。一般に普通の直接染料は洗タク堅ロウ度が低い(1~3)欠点がある。ここで得られたブンテ塩型の直接染料はナフトール染料に匹敵する洗タク堅ロウ性が認められた。

染料Ⅵ1の合成：Ⅳの2水塩 4.3 g (0.010 mol) を水 8 ml に溶かし、これに亜硝酸ソーダ（純度82%）0.87 g (0.010 mol) の 4 ml 水溶液を加え、氷で冷却して 6N 塩酸 2.2 ml (0.0028 mol) を加え、30分間反応させてジアゾ化を行なった。 β -ナフトール 1.5 g (0.010 mol) をカセイソーダ 0.5 g (0.010 mol) の 6 ml 水溶液に溶解させ、これに炭酸水素ナトリウム 1.7 g (0.020 mol) を水 4 ml に溶解させたものを加えた。氷で冷却しておき、これにⅣのジアゾ化液を加え、かきまぜながら反応させた。2時間後温度を上げて40~50℃とし、30分間反応を行なって、カップリングを完了した。反応終了後、酢酸ソーダで塩析を行ない、粗製染料 5.3 g (収率98%) を得た。得られた粗製染料を再度水に溶かし、酢酸ソーダで塩析し、生成した染料をロ別した。アルコールで洗浄後、50倍量のアルコールを加えて温め、冷却してアルコールに難溶の染料Ⅵ1をロ別した。精製染料収量 3.3 g, 収率60%。

Ⅵ1の水溶液は赤橙色で、硫化ソーダなどのアルカリ、または酸、あるいは加熱などにより、すみやかに重合して赤色の沈殿を生成した。

分析値 Na 8.61%

$C_{18}H_{14}N_2S_4O_7Na_2$ としての計算値 Na 8.45%

染料Ⅳ2の合成：ナフトール AS 0.26 g (0.001 mol) に、計算量よりやや過剰のカセ

イソダを 100 倍量の水に溶解させたものを加え、さらに炭酸ソーダの飽和水溶液を数滴加えた。氷で冷却しておき、これにⅣの 2 水塩 0.39 g (0.0009 mol) を前記方法に準じてジアゾ化した溶液を加えた。氷で冷却しながらかきまぜて 2 時間反応を行なった。後温度を上げて 20℃とし反応を完了した。酢酸ソーダで塩析し粗製染料 0.5 g (収率84%)を得た。前記方法に準じて精製を行ない精製染料Ⅵ20.3 g を得た。収率50%。

Ⅵ2 の水溶液は赤色で、重合剤および加熱により暗赤色の沈殿を生成した。

分析値 Na 6.96%

$C_{25}H_{19}N_3S_4O_8Na_2$ としての計算値 Na 6.93%

染料Ⅵ3 の合成：Ⅳの 2 水塩 0.21 g (0.005 mol), ナフトール ASG 0.95 g (0.0025 mol) を用い、前記方法(染料Ⅵ2)と同様にしてカップリングを行なった。粗製染料 4.6 g (収率71%), 精製染料収量 2.6 g, 収率36%。染料Ⅵ3 の水溶液は黄色で重合剤および加熱により黄色沈殿を生成した。

分析値 Na 7.79%

$C_{38}H_{36}N_6S_8O_{16}Na_4$ としての計算値 Na 7.79%

染料Ⅵ4 の合成：Ⅳの 2 水塩0.21 g (0.005 mol) とカルボニル J 酸ナトリウム (純度73%) 1.9 g (0.0025 mol) を用い前記方法に準じ、ジアゾ化、カップリングを行なった。粗製染料収量 3.4 g (収率100%), 精製染料収量 1.6 g, 収率47%。

Ⅵ4 の水溶液は赤色で、重合剤、加熱などにより暗赤色沈殿を生成した。

分析値 Na 10.31%

$C_{37}H_{26}N_6S_{10}O_{21}Na_6$ としての計算値 Na 10.23%

染料Ⅵ5 の合成：ベンゾイル J 酸 2.6 g (0.010 mol) を温水 36 ml に溶解させ、これに炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を加えた。冷却してⅣの 2 水塩 2.6 g (0.010 mol) のジアゾ化液を滴下し、0～5℃でかきまぜながら 2.5 時間反応を行なった。粗製染料収量 6.8 g (収率89%), 精製染料収量 4.6 g, 収率60%。

Ⅵ5 の水溶液は赤橙色で、重合剤、加熱などにより赤色沈殿を生成した。

分析値 Na 8.78%

$C_{28}H_{18}N_3S_8O_{11}Na_3$ としての計算値 Na 9.01%

4. ニトロ-P-キシリレンジオール合成と還元

染料のジアゾ成分などに利用できる化合物を得る目的で、ニトロ-PXDC の関連化合物の合成を行なった。

4.1 ニトロ-P-キシリレンジアセテートの合成 PXDC と酢酸カリウムの反応を種々の媒溶中で行ない、その影響について検討した結果、酢酸-無水酢酸が最も良い結果を与えた。酢酸-無水酢酸溶媒中で NPXDC を酢酸エステル化した操作を次に示した。

丸底フラスコに脱水粉碎した酢酸カリウム 6.7 g, 酢酸 5.5 g, 無水酢酸 9.3 g, NPXDC 5.0 g をとり還流しながら30分間反応を行なった、反応液を氷水中にまぎ、生成した結晶をろ別して粗製 NPX-ジアセテートを得た。これをエタノールで再結晶した。精製 NPX-ジアセテート収量 4.6 g, 収率87%。mp 47～48℃。IR(KBr 錠剤法) : 1744 (酢酸エステル C=O), 1538, 1358 cm^{-1} (NO_2)。

分析値 C 54.01%, H 4.91%

N 5.19%

$C_{24}H_{14}NO_8$ としての計算値 C 53.94%, H 4.90%

N 5.24%

4. 2 ニトロ-P-キシリレンジオールの合成 NPX-ジアセテートは希アルカリにより容易に加水分解され NPX-ジオールを与えた。実験操作を次に示した。

NPX-ジアセテート 16.1 g と約10倍量の 5% 水酸化ナトリウム水溶液を混合し、かきまぜながら 50°C で60分反応を行なった。かつ色の透明な反応液を冷却して析出した結晶をロ別した。ロ液をエーテルで抽出し、少量の結晶を得た。先に得られた結晶と合わせ、水で再結晶し NPX-ジオールの淡黄色針状晶 10.5 g を得た。収率82%, mp 96~97°C。

IR (KBr 錠剤法) : 3250, 1030(C-OH), 1532, 1358 cm^{-1} (NO₂)。

分析値 C 52.55%, H 4.92%

N 7.62%

$C_8H_{10}NO_4$ としての計算値 C 52.46%, H 4.96%

N 7.65%

4. 3 アミノ-P-キシリレンジオールの合成 NPX-ジオールは水に溶けやすく、Béchamp の方法により容易に還元されて好収率で APX-ジオールを与えた。実験操作を次に示した。

NPX-ジオール 3.0 g, 鉄粉 4 g に水 10 ml を加え、かきまぜながらこれに濃塩酸 0.5 ml を水 1 ml に溶かしたものを滴下した。発熱して温度は約 35°C まで上昇したが、さらに温度を上げて 60~62°C とし、かきまぜながら1時間反応を行なった。反応液を炭酸水素ナトリウムで中和して温ロ過を行ない、ロ液を冷却して析出した結晶をロ別した。ロ液を数回酢酸エチルで抽出し、粗製の APX-ジオールを得た。先に得られた結晶と合わせ、アルコールで再結晶し APX-ジオールの淡黄色針状晶を得た。mp 129~130°C。

UV : λ_{\max}^{EtOH} (log ϵ) 260 m μ (3.84), 313 m μ (3.38)

分析値 C 62.72%, H 7.24%

N 9.14%

$C_8H_{11}NO_2$ としての計算値 C 63.00%, H 7.32%

N 9.13%

4. 4 2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシメチルヒドラゾベンゼンの合成 NPX-ジオール 8.0 g, カセイソーダ 8.8 g に水 56 ml, アルコール 40 ml を加え、激しくかきまぜながら温度を上げ 75°C とした。亜鉛末を少しずつ加え温度を 80°C に保って30分間で 14.8 g の亜鉛末を加えた。同温度で3時間激しくかきまぜながら反応を行ない、反応液を熱時ロ過し、ロ液を一晩良く冷却した。析出した結晶をロ過し、冷水で洗浄して粗製のヒドラゾ化合物 4.5 g (収率66%)を得た。ピリジン-水混合溶媒で再結晶し、2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシメチルヒドラゾベンゼンの無色針状晶を得た。mp 182~183°C。

UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ) 269 m μ (4.23), 314 m μ (3.76)

分析値 C 63.32%, H 6.79%
N 9.40%

C₁₆H₂₀N₂O₄ としての計算値 C 63.14%, H 6.62%
N 9.21%

4. 5 2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシメチルアゾベンゼンの合成 NPX-ジオール
2.0 g, カセイソーダ 2.2 g に水 8 ml, アルコール 6 ml を加え 4.4 と同様にして亜鉛末
3.0 g を加えた。80°C で 1 時間反応を行ない, 4.4 と同様に反応液を処理し, 得られた結
晶を希塩酸で洗浄し, 粗製のアゾ化合物 0.9 g を得た。アルコールで再結晶し 2, 2', 5, 5'-
テトラヒドロキシメチルアゾベンゼンの赤橙色針状晶を得た。mp 175~176°C。

UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ) 256 m μ (4.00), 352 m μ (4.17), 470 m μ (2.57)

分析値 C 63.57%, H 6.00%
N 9.27%

C₁₇H₁₈N₂O₄ としての計算値 C 63.92%, H 6.10%
N 9.28%

4. 6 2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシメチルアゾキシベンゼンの合成 NPX-ジオー
ル 2.0 g をアルコール 2 ml, 水 8 ml にとかし, これに 10% 塩化アンモニウム水溶液 2
ml を加えた。温度を上げて 65°C とし, かきまぜながら亜鉛末 2.7 g を少量ずつ加え
た。70°C で 10 分間反応を行ない, 温口過ぎて口液を冷却し, 析出した結晶を口別した。
アルコールで再結晶し 2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシメチルアゾキシベンゼンの黄色リン
片状結晶 0.5 g を得た。mp 142~143°C。

UV : $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ) 256 m μ (sh) (4.04), 335 m μ (3.95)

分析値 C 60.55%, H 5.80%
N 8.59%

C₁₆H₁₈N₂O₅ としての計算値 C 60.37%, H 5.70%
N 8.80%。

本研究を行なうにあたり, 実験に熱心に協力された当研究室の多数の卒業生諸君, なら
びに元素分析を担当していただいた東北大学非水溶液化学研究所松木研究室および本学部
羽山研究室に深く感謝する。また分析機器, 試薬などでお世話をいただいた松尾研究室,
大沢研究室, 菅野研究室に感謝する。

文 献

- (1) M. Kulka, Can. J. Research, **23B**, 106(1945); Chem. Abst., **39**, 4319 (1945).
若江匡夫, 小西謙三, 有機合成化学, **14**, 615 (1956).
広岡脩二, 富山大学工学部紀要, **8**, 27 (1957).

小野勲，藪田晃一，東洋曹達研究報告，**1** (1)，65 (1957)

小野勲，藪田晃一，東洋曹達研究報告，**1** (2)，125 (1957)

I. N. Nazarov, A. V. Semenovskiy, *Izvest. Acad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, **1957**, 100

(2) 西鉄之輔，小野寺準一，工化，投稿中

(3) Grimaux, *Compt. rend*, **73**, 1385 (1871)

R. Saul, *U. S. P.*, 2,758, 138 (1956) ; *Chem. Abst.*, **51**, 2858 (1956)

Robert F. Lindemann, *U. S. P.*, 3,032,596 (1962) ; *Chem. Abst.* **57**, 10292 (1962)

(4) H. Bunte, *Ber.*, **7**, 646 (1874)

(5) F. Osterloh, *Melliand Textilber.*, **1963**, 57

G. Kaufmann, *ibid.*, **1963**, 1245

K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann, E. Baier, *Angew. Chem.*, **74**, 975 (1962)

L. Luttringhaus, *Am. Dyestuff Repr.*, **1964**, 728

Syntheses of P-Xylylenedichloride and Related Compounds

Tetsunosuke NISHI, Jun-ichi ONODERA,
Yukio ABE, Koji SAKAI and Tomoyuki YUI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

The present research was undertaken with the object of extending the utilization of toluene. p-Xylylenedichloride (PXDC) and related compounds contain aromatic nucleus and aliphatic reactive bifunctional groups, therefore they are expected to be converted into the various useful products.

In this paper, the syntheses of the following compounds and their applications were treated.

1. The syntheses of PXDC: The chloromethylation of benzyl chloride in the presence of the catalyst in aq. solution with formaldehyde and HCl has been found to yield o- and m-isomer besides PXDC. In this paper zinc perchlorate was used as the catalyst and the optimum conditions to form the PXDC as major product in this reaction were determined.
2. The syntheses of amino-p-xylylenedithiosulphate: This compound was synthesized by the reduction of nitro-p-xylylenedithiosulphate (NPXDTS) with Fe in the presence of ferrous sulphate in aq. solution at 30°C, 4 hours. The NPXDTS was prepared by the reaction of aq. sodium thiosulphate solution and the methanol solution of NPXDC, which was readily obtained by the mononitration of PXDC. The amino-PXDTS was applied to the syntheses of the polycondensation dyes.
3. The syntheses of nitro-p-xylylenediol: This compound was synthesized by the hydrolysis of NPX-diacetate, which was readily prepared by the reaction of NPXDC with potassium acetate in glacial acetic acid. The NPX-diol gave the amino-PX-diol by the so called Béchamp reduction, and gave also the azo-, azoxy- and hydrazo-derivatives by the alkaline zinc dust reduction. The hydrazo-derivative was converted into benzidine derivatives by the benzidine rearrangement. These aminocompounds were used as the diazocomponents of the azodyes.